

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-117957

(43)Date of publication of application : 02.05.1990

(51)Int.Cl.

C08L 79/08
C08G 73/14
C08K 5/13
// C08G 18/34

(21)Application number : 63-271440

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.10.1988

(72)Inventor : SAKATA TOICHI
NISHIZAWA HIROSHI
MUKOYAMA YOSHIYUKI

(54) POLYAMIDE-IMIDE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition outstanding in mechanical strength, melt fluidity and economy and suitable as a thermoplastic molding material by incorporating a polyamide-imide resin with an antioxidant.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by incorporating (A) a polyamide-imide resin pref. ≥ 0.4 dl/g in intrinsic viscosity, prepared by reaction in a polar solvent (pref. N-methylpyrrolidone) between A1: trimellitic anhydride (derivative) and A2: an aromatic diamine (pref. 4,4'-diaminodiphenylmethane) or aromatic diisocyanate (4,4'-diphenylmethane diisocyanate), and, if needed, furthermore, A3: a dicarboxylic acid (pref. isophthalic acid) and/or lactam (pref. ϵ -caprolactam) with (B) 1-40 (pref. 5-20) wt.% of an antioxidant (pref. phenolic antioxidant $\geq 200^\circ$ C in melting point).

4/7

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

平2-117957

⑮ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑰ 公開 平成2年(1990)5月2日
C 08 L 79/08	LRB	8830-4J	
C 08 G 73/14	NTJ	8830-4J	
C 08 K 5/13			
// C 08 G 18/34	NDU	7602-4J	

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑱ 発明の名称 ポリアミドイミド樹脂組成物

⑲ 特 願 昭63-271440

⑳ 出 願 昭63(1988)10月27日

㉑ 発 明 者	坂 田 洵 一	茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社 茨城研究所内
㉒ 発 明 者	西 沢 広	茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社 茨城研究所内
㉓ 発 明 者	向 山 吉 之	茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社 茨城研究所内
㉔ 出 願 人	日立化成工業株式会社	東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
㉕ 代 理 人	弁理士 若林 邦彦	

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアミドイミド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. トリメリット酸無水物またはその誘導体(I)および芳香族ジアミン(II)または芳香族ジイソシアネート(III)、必要によりさらにジカルボン酸(IV)および/またはラクタム(V)を極性溶媒中で、反応させて得られるポリアミドイミド樹脂に酸化防止剤(VI)を添加してなるポリアミドイミド樹脂組成物。

2. 酸化防止剤(VI)が融点200℃以上のフェノール系酸化防止剤である請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。

3. 酸化防止剤(VI)の添加量がポリアミドイミド樹脂に対して、1〜40重量%である請求項1又は2記載のポリアミドイミド樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリアミドイミド樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、機械強度、熔融流動性および経

済性に優れたポリアミドイミド樹脂組成物に関する。

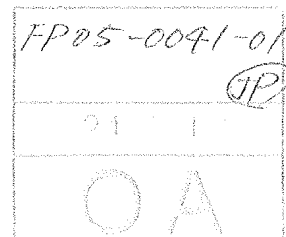
(従来の技術)

従来、安価なポリアミドイミド樹脂の製造法としては次の二つの方法が知られている。

(1) イソシアネート法：例えばトリメリット酸無水物とジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートとを反応させる方法(例えば特公昭44-19274号公報、特開昭54-44719号公報、特開昭50-70452号公報、特開昭57-125220号公報)。

(2) アミン法：例えばトリメリット酸無水物と芳香族ジアミンとを反応させる方法(例えば、特公昭49-4077号公報、特開昭57-14622号公報、特開昭52-104596号公報)。

しかしながら、これらの方法で得られるポリアミドイミド樹脂によつては、通常の成形条件である空気雰囲気下、高温の成形において著しく酸化劣化し機械強度の弱い成形品しか得られないこと、またこの樹脂は熔融流動性も不十分であり、実用



化が困難であつた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、前記従来技術の欠点を除去し、機械強度、熔融流動性および経済性に優れたポリアミドイミド樹脂組成物を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、トリメリット酸無水物またはその誘導体(I)および芳香族ジアミン(II)または芳香族ジイソシアネート(III)、必要によりさらにジカルボン酸(IV)および／またはラクタム(V)を極性溶媒中で、反応させて得られるポリアミドイミド樹脂に酸化防止剤(Ⅵ)を添加してなるポリアミドイミド樹脂組成物に関する。

本発明に用いられるトリメリット酸無水物またはその誘導体(I)としては、好ましくはトリメリット酸無水物が用いられ、トリメリット酸無水物の誘導体としては、トリメリット酸またはトリメリット酸無水物とアルコールとのエステル化物等、例えばトリメリット酸無水物のメタノールハーフエステル化物等が挙げられる。

オロフェニレンジアミン、ジアミノオクタフルオロビフェニル、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジプロピルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-メチル-6-エチルアニリン)等が挙げられる。これらの化合物のうち、特に経済性と酸化防止剤の添加効果を考慮すると、分子中に酸化され易い基、たとえばアルキル基、アルキレン基、アルキリデン基をもつ化合物、具体的には、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチルアニリン)等のアルキル基の付加したメチレンビスアニリン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンを用いることが好ましい。

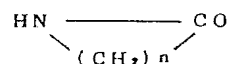
芳香族ジイソシアネートとしては、例えば上記したジアミンをホスゲンまたは塩化チオニルと反応させて得られる芳香族ジイソシアネートが用いられる。経済性と酸化防止剤の効果を考慮すると

本発明に用いられる芳香族ジアミン(II)としては、例えばm-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニル^ススルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジアミノジフェニル、3,3'-ジメトキシベンジジン、1,3-ジアミノ-4-イソプロピルベンゼン、キシリレンジアミン、4,4'-^{4'}ジアミノターフェニル、4,4'-ジアミノクォーターフェニル、1,4-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-[ビス-(p-アミノフェノキシ)]ジフェニルスルホン、4,4'-[ビス-(p-アミノフェノキシ)]ビフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンジジン-2,3,5,6-тетраметил-p-フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、テトラフル

分子中に酸化され易い基、たとえばアルキル基、アルキレン基、アルキリデン基をもつ化合物、具体的には4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェニルイソシアネート)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチルフェニルイソシアネート)等のアルキル基の付加したメチレンビスフェニルイソシアネート、2,2-ビス[4-(4-イソシアネートフェノキシ)フェニル]プロパンを用いることが好ましい。

本発明方法においては、所望によりトリメリット酸無水物またはその誘導体(I)および芳香族ジアミン(II)または芳香族ジイソシアネート(III)に加えて、ジカルボン酸(IV)および／またはラクタム(V)を用いるが、本発明において必要に応じて用いられるジカルボン酸(IV)としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。これらの化合物のうち耐熱性、樹脂の溶解性を考慮すると、イソフタル酸を用いることが好ましい。

本発明において必要に応じて用いられるラクタム(V)としては、一般式、



(式中、 n は2～20の整数を表わす)のラクタムが用いられ、好ましくはε-カプロラクタムが用いられる。

本発明方法において、ジカルボン酸(Ⅲ)とラクタム(V)の2成分を必要に応じて特定の割合で併用することにより、ジカルボン酸とラクタムのそれぞれ単独成分で変性したものでは得られない高度な溶融流動性が得られる。

ジカルボン酸(Ⅲ)の混合割合は、溶融流動性及耐熱性の点から、

$$\frac{(\text{Ⅲ})}{(\text{Ⅰ}) + (\text{Ⅲ})} = 0.03 \sim 0.25$$

(モル比)(Ⅰ)はトリメリット酸無水物またはその誘導体である)が好ましく、特に0.08～0.15(モル比)が好ましい。

ラクタム(V)の混合割合は、溶融流動性及耐熱性

の点から

$$\frac{(\text{V})}{(\text{Ⅰ}) + (\text{V})} = 0.08 \sim 0.25$$

(モル比)が好ましく、特に0.10～0.18(モル比)が好ましい。

また本発明方法においては、酸成分((Ⅰ)+(Ⅲ))とアミン成分(Ⅱ)、またはイソシアネート成分(Ⅳ)との使用割合は、(Ⅰ)+(Ⅲ)に対する(Ⅱ)または(Ⅳ)をほぼ等モルとなるように用いることが好ましく、特に

$$\frac{(\text{ⅡまたはⅣ})}{(\text{Ⅰ}) + (\text{Ⅲ})} = 1.02 \sim 0.98$$

(モル比)が好ましい。

本発明に用いられる極性溶媒としては、生成するポリアミドイミド樹脂をよく溶解し、沸点が180℃以上のものが好ましく、例えばN-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ブチルピロリドン、フェノール、クレゾール、キシレン、スルホラン、γ-ブチラクトン等が挙げられる。これらの化合物のうちN-メチルピロリドンを用いることが好ましい。

とが好ましい。

重合濃度は反応初期では40～50重量%程度でよく、反応後期は高温を保持するため65重量%付近に高濃度化することが好ましい。重合反応終了後、末端基封鎖剤で末端基を封鎖することができる。末端基を封鎖することにより、成形時の熱安定性が向上する。

この際用いられる末端基封鎖剤としては、例えば無水フタル酸、安息香酸、無水酢酸、アニリン、γ-ブチルアミン、フェニルイソシアネート等が挙げられる。

本発明により得られるポリアミドイミド樹脂の還元粘度(溶媒：ジメチルホルムアミド、試料濃度：0.5g/dl 温度30℃で測定)は機械強度の点から0.40(dل/g)以上が好ましい。

本発明における酸化防止剤(Ⅴ)としては例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2,5-tert-アミルハイドロキノン、tert-ブチルカテコール、スチレン化フェノール、2-tert-ブチル-

本発明において、芳香族ジアミンを用いてポリアミドイミド樹脂を合成する場合は脱水触媒を添加して行うことが好ましい。脱水触媒としては、例えば3価または5価の有機または無機りん化合物、一酸化鉛、ホウ酸、無水ホウ酸等が挙げられる。これらの化合物のうちりん酸、トリフェニルホスフェート、ホウ酸または無水ホウ酸を用いることが好ましい。

脱水触媒の使用割合は、酸成分((Ⅰ)+(Ⅲ))に対して0.1～10重量%が好ましく、特に1～5重量%が好ましい。

本発明におけるポリアミドイミド樹脂を芳香族ジアミンを用いて合成する場合は、モノマーをまず均一に混合溶解し170℃に昇温し、脱水を行いながらさらに昇温して205℃で重合反応させることが好ましい。

この際重合反応は反応系から副生する水を留去しながら進めることが好ましく、必要に応じて少量のトルエン、キシレン等の脱水促進剤の存在下に、190～220℃付近で重合反応を行なうこ

4-メチルフエノール, 2,6-ジ-*t*-ブチルフエノール, ポリブチレーテッドビスフエノールA, 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(ビスフエノールS), ビスフエノールA, チオビスフエノール, 2,4,5-トリヒドロキシブチロフエノン, 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフエノール, 4,6-ジ-*t*-ブチル-2-メチルフエノール, ブチルヒドロキシアニソール, 2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフエノール), 4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフエノール), トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフエノール)ブタン, 1,3,5-トリエチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン, テトラキス[メチレン-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)]メタン, 1,3,5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート, 1,3,5-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート, IRGANOX

245, IRGANOX259, IRGANOX565, IRGANOX1010, IRGANOX1035, IRGANOX1076, IRGANOX1081, IRGANOX1098, IRGANOX1222, IRGANOX1330, IRGANOX1425WL (以上, チバガイギー社製, 商品名)等のフエノール系酸化防止剤, ジラウリルチオジプロピオネート, ジミリスチルチオジプロピオネート, ジステアリルチオジプロピオネート, ラウリル・ステアリルチオジプロピオネート, ペンタエリスリトール-テトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート), 4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフエノール), 2-2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフエノール), ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルベンジル)サルファイド, 2-メルカプトベンズイミダゾール等の硫黄系酸化防止剤, トリフェニルホスファイト, トリオクタデシルホスファイト, トリデシルホスファイト, トリラウリルトリチオホスファイト等のりん系酸化防止剤, N-*n*-ブチル

-*p*-アミノフエノール, オクチル化ジフェニルアミン, N, N'-ジイソプロピル-*p*-フェレンジアミン, N, N'-ジ-*sec*-ブチル-*p*-フェレンジアミン, N, N'-ビス(1,4-ジメチルベンチル)-*p*-フェレンジアミン, N, N'-ビス(1-エチル-3-メチルベンチル)-*p*-フェレンジアミン, N-フェニル-N'-イソプロピル-*p*-フェレンジアミン, N, N'-ジフェニル-*p*-ジフェレンジアミン, N, N'-ジ-*β*-ナフチル-*p*-フェレンジアミン, フェノチアジン, N-フェニル-*α*-ナフチルアミン等のアミン系酸化防止剤などが用いられ, 酸化防止剤の融点が200℃以上であるフエノール系酸化防止剤が好ましい。特に, 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(ビスフエノールS)が好ましい。酸化防止剤の添加量は, ポリアミドイミド樹脂に対して1~40重量%が好ましく, 5~20重量%がより好ましい。

酸化防止剤の添加量が1重量%未満であれば加熱時の酸化防止効果が不十分であり, また熔融流

動性が低下する傾向がある。また40重量%を超えると, 加熱時の酸化, 熔融流動性は大幅に改善されるが成形材料としての耐熱性や機械強度が低下する傾向があるので, 酸化防止能と熔融流動性の付与能とを勘案して, 酸化防止剤の添加量を決めればよい。酸化防止剤の添加は, 合成後の樹脂組成物または脱溶剤を行つた粉末樹脂に添加されるが, 特に粉末樹脂に添加することが好ましい。

本発明における一つの好ましい態様は, 芳香族ジアミンとして4,4'-ジアミノジフェニルメタンまたは芳香族ジイソシアネートとして4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いて得たポリアミドイミド樹脂に融点が200℃以上のフエノール系酸化防止剤として4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンをポリアミドイミド樹脂に対して1~40重量%添加したポリアミドイミド樹脂組成物である。

この組成物は汎用な材料を用いて得られるため経済性に優れる。また4,4'-ジアミノジフェニルメタン, 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネー

トの酸化され易いメチレン結合の酸化劣化が、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの添加によつて抑制されるので、機械強度に優れる。さらに融点が高い低分子量の4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの多量添加により熔融流動性と耐熱性のバランスに優れる。

本発明により得られるポリアミドイミド樹脂組成物は、所望により異種重合体、添加剤、充填剤、補強剤等を配合することもできる。

本発明により得られるポリアミドイミド樹脂組成物は、必要に応じて成形後に熱処理（ガラス転移温度より低い温度で1～24時間）することにより、物性を著しく向上させることができる。

（発明の効果）

本発明によつて、耐熱性、熔融流動性および経済性に優れたポリアミドイミド樹脂組成物を得ることができる。

本発明により得られるポリアミドイミド樹脂組成物は、熱可塑性成形材料として好適であるが、例えば、耐熱塗料、耐熱シート、耐熱接合剤、耐

熱覆層材料、耐熱撥動材料、耐熱繊維、耐熱フィルム等の耐熱材料としても有用である。

（実施例）

以下、本発明を実施例により説明する。

実施例1

成 分	グラム	モル
トリメリット酸無水物	172.8	0.9
4,4'-ジアミノジフェニルメタン	202.0	1.02
イソフタル酸	16.6	0.10
ε-カプロラクタム	17.0	0.15
りん酸水溶液 （りん酸含有率85%）	6.92	
N-メチルピロリドン	41.5	

上記成分を、攪拌機、窒素導入管および水分定量器付き四つ口フラスコに入れ、攪拌下に窒素ガスを導入しながら、徐々に205℃まで昇温した。同温度で溜出する水を反応系外に速やかに除去し、同時に、溜出するN-メチルピロリドンを追加補充しながら、205～210℃で反応を進めた。反応終点を高速流体クロマトグラフで管理し、選

元粘度（ジメチルホルムアミド、0.5g/dl、30℃、以下同様）0.49（dl/g）のポリアミドイミド樹脂を得た。

得られたポリアミドイミド樹脂溶液をN-メチルピロリドンで約25重量%になるように希釈し、この溶液をミキサーで強力に攪拌した水中に投下し、固形のポリアミドイミド樹脂を回収した。この固形樹脂を熱水でよく洗浄した後、多量の水で煮沸洗浄した。これを濾取した後、160℃の熱風乾燥機で6時間乾燥させてポリアミドイミド樹脂粉末を得た。

得られたポリアミドイミド樹脂粉末に酸化防止剤である4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（ビスフェノールS）を、ポリアミドイミド樹脂粉末に対して5重量%添加した。このものをミキサーでさらに混合したのち、290～300℃、30rpmのブラベンダーで熔融混練を行い、その後、押出しを行つてペレット状のポリアミドイミド樹脂組成物を得た。

実施例2

酸化防止剤であるビスフェノールSをポリアミドイミド樹脂粉末に対して10重量%添加した以外は実施例1と全く同様にして、ペレット状のポリアミドイミド樹脂組成物を得た。

実施例3

酸化防止剤であるビスフェノールSをポリアミドイミド樹脂粉末に対して20重量%添加した以外は実施例1と全く同様にしてペレット状のポリアミドイミド樹脂組成物を得た。

比較例1

実施例1で得られたポリアミドイミド樹脂粉末（酸化防止剤無添加品）を290～300℃、30rpmのブラベンダーで混練を行つた所、混練を始めて約10分位で樹脂は高温の酸化により硬化した。このものは不溶不融であつた。

比較例2

実施例1で得られたポリアミドイミド樹脂粉末に酸化防止剤であるビスフェノールSを0.5重量%を添加したが比較例1と同様の結果となつた。実施例および比較例のポリアミドイミド樹脂組成

第 1 表

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
ビスフェノールS の添加量 (重量%)	5	10	20	0	0.5
溶 融 流 れ 性 (ml/sec)	1×10^{-2}	5×10^{-2}	1×10^{-1}	1×10^{-3}	1×10^{-3}
成 形 品 の T_g ($^{\circ}\text{C}$)	212	208	194	220	220
成形品の曲げ強度 ($\text{kg} \cdot \text{f}/\text{mm}^2$)	12.0	11.5	10.0	6.2	5.8

物の溶融流れ性、射出成形品の T_g 及び曲げ強度を次に示す方法で試験した。また、その評価結果を第1表に示した。

溶融流れ性：

十分に乾燥した試料 1.5 g を 300°C に加熱したシリンダー内に入れて3分間加熱させた後、 $300 \text{ kg} \cdot \text{f}$ の荷重でダイス中央ノズル（直径 1.0 mm、長さ 2 mm）から押出し、島津製作所社製「高化式フローテスター、CFT-500」を用いて測定した。

射出成形品の T_g 及び曲げ強度：

射出成形（バレル温度： $290^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，射出圧力： $1500 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ 金型温度： 150°C ）により $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 角の曲げ試験用成形品を作製し島津製オートグラフ（IM-100型）を用いて室温（ 25°C ）で曲げ強度を測定した。また上記成形品のガラス転移温度（ T_g ）を、パーキンエルマ社製熱物理試験機（TMS-1）を用いてエクスパンション（Expansion）法で測定した。これらの結果を第1表に示す。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦